

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

01-100242

(43) Date of publication of application: 18.04.1989

(51)Int.CI.

C22C 38/00 C22C 38/10

(21)Application number: 62-258157

(71)Applicant: TDK CORP

(22)Date of filing:

13.10.1987

(72)Inventor: YAJIMA KOICHI

YONEYAMA TETSUTO

(54) PERMANENT MAGNETIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture the titled material having high orientation degree and showing high coercive force and high energy product by subjecting an alloy consisting of specific ratios of rare earth elements, Fe, Co, Ti, V, Cr, Zr, Nb, etc., to high-speed cooling. CONSTITUTION: The alloy molten metal consisting of the compsn. shown by RxT100-x-y-z (R denotes one or more kinds among rare earth elements including Y, T denotes Fe or Fe and Co, M denotes at least one kind among Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta and W as well as $5 \cdot x \cdot 9$, $6 \cdot y \cdot 14$ and $0 \cdot z < 2$ are regulated) is prepd. Said alloy molten metal is cooled and solidified at a high speed by a melt-quenching method into a thin strip or powder contg. the main phase of a tetragonal system's crystal structure. By this method, the titled material having good magnetization characteristics and corrosion resistance and having good stability is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

⑩日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

平1-100242

@Int_Cl_4

識別記号

庁内整理番号

母公開 平成1年(1989)4月18日

C 22 C 38/00

303

D-6813-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

母発明の名称

永久磁石材料

②特 願 昭62-258157

愛出 願 昭62(1987)10月13日

砂発明者 矢島

弘一

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株

式会社内

砂発明者 米山

哲人

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケィ株

式会社内

切出 関 人 ティーディーケィ株式

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

会社

砂代 理 人 弁理士 石井 陽一

明 紐 昔

囲第1項または第2項に記載の永久磁石材料。

発明の名称
 永久磁石材料

2. 特許請求の範囲

(1) RxT1 e o - x - y - z By M z (但し、R は Y を 含む 希土 類元素の 1 種以上、T は F e また は F e まよび C o 、 5 ≤ x ≤ 9 、 6 ≤ y ≤ 1 4 、 0 ≤ Z < 2 、 M は T i 、 V 、 C r 、 Z r 、 N b、 M o 、 H f、 T a および W の 少 な く と も 1 種以上)の 組成を 有し、 高速 急冷に より 得 られたことを 特 徴 と する 永久 磁石 材料。

(2) 実質的に正方晶系の結晶構造の主相を 有する特許請求の範囲第1項に記載の永久磁石 材料。

(3) 永久磁石材料が稼帯である特許請求の 範囲第1項または第2項に記載の永久磁石 材料。

(4)永久砥石材料が粉体である特許請求の範

3 . 発明の詳細な説明

Ⅰ 発明の背景

技術分野

本発明は各種電気機器等に使用される 高性能永久磁石に用いる永久磁石材料、特に 希土類元素を含むFe-R-B系(RはYを 含む希土類元素である、以下同じ)および Fe-Co-R-B系の合金系の急冷磁石材料 に関する

先行技術とその問題点

高性能を有する希土類磁石としては、粉末化金法によるSm-Co系磁石でエネルギー積として、32MGOeのものが最産されてい

しかし、このものは、Sm、Coの原料価格が高いという欠点を有する。 希土類の中では

原子豆の小さい名土類元素、たとえばセリウム やブラセオジム、ネオジムはサマリウムよりも 登客にあり、価格が安い。 また、Feは安値 である。

そこで、近年Nd-Fe-B系磁石が開発され、特開昭59-46008号公報では、焼結磁石が、また特開昭60-9852号公報では、高速急冷法によるものが開示されている。

焼結法による磁石では、従来のSm-Co系の粉末冶金プロセスを適用出来るものの、酸化しやすいNd-Fe系合金インゴットを2~10 m程度に微粉末化する工程を有するため、取り扱いが壁かしいこと、あるいは粉末冶金プロセスは工程数が多い(溶解→鋳造→インゴット粗粉砕→微粉砕→プレス→焼結→磁石)ため安価な原料を用いるという特徴を生かせない面がある。

一方、高速急冷法による磁石では工程が簡素 化され(溶解→高速急冷→粗粉砕→冷間ブレス

温度係数が大きいところに実用上の問題があることは従来より知られており、保磁力の絶対値が大きい磁石の出現が望まれている(日経ニューマテリアル、1986、4-28(No 9)第80頁)。

特開昭60-9852号公報には、 R-B-Fe合金に液体急冷法により高い保磁 力iHc とエネルギー積を具備させる旨の提案が なされている。 これに開示された租成は、 特許請求の範囲に記載されているように 希 土 類 元 紊 R (Nd 、 Pr) = 10%以上、 B = 0 . 5~10%、残邸Feからなるもので _ **ある**. 従来R-B-Fe合金が優れた磁石 特性を有するのはNdzFei4B相化合物によるもの と説明されている。 そのため焼結法および 高速急冷法共に磁石特性を改良するための多く "の提案(特開昭59-89401号、同60-1 4 4 9 0 6 号、同 6 1 - 7 9 7 4 9 号、 同57-141901号、同61-73861 号公報)がなされているが、対象とする合金は

(温間ブレス)→磁石)、かつ微粉末化工程を必要としないという利点がある。 しかしながら、高速急冷法による磁石を工業材料とするためには一層の高保磁力化、高エネルギー積化、低コスト化、着磁特性の改良等が望まれている。

希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料は保磁力の

この化合物に該当する組成の近傍、すなわち、 R = 1 2 ~ 1 7 %、B = 5 ~ 8 %の範囲の ものであり、このような合金の実験に基づいて 希土類元素は高値であり、その含有量 いる。 を低下させることが望まれる。 元素の含有量が12%未満になると、保田力 illc が魚激に劣化するという問題がある。 実際、特別昭 8 0 - 9 8 5 2 号では R = 1 0 % となるとiBc は B k O e 以下になることが示さ れている。 すなわち、R-B-Fo系合金に おいて希土類元素の含有量が12%未満になる と、保磁力iAc が劣化することが知られている が、このような組成範囲において保磁力ilic の 劣化を防止するように粗成ならびに粗糙を設計 する方法は従来知られていなかった。

焼詰法と高速急冷法においては、基本的にNd2Fe148化合物を用いているが、応用物理第55色、第2号(1988)頁121に示されているように、上記磁石は単なる製法の違いだけではなく両磁石は合金組織と保磁力発生機構の

観点から全く異なったタイプの 斑石である。 すなわち焼秸砥石は結晶粒径が約10 畑であ り、従来のSm~Co系磁石で貫えば、逆磁区 の核発生が保磁力を決めるSmCO5型磁石の ようなニュークリエーション型であり、一方 高速急冷磁石は0.01~1 四の微細粒子を アモルファス相が取り囲んだ極めて微細な 組織により磁壁のピン止めが保磁力を決定する Suo CO17 型 磁 石 の よ う な ピ ン ニ ン グ 型 磁 石 で それゆえ、特性向上のための両斑石へ のアプローチの考え方としては保磁力発生機構 が十分異なることを考慮して検討する必要が あった。

そこで、本発明者等は、所定の租成を有し、 微 結 晶 相 あ る い は 微 結 晶 と ア モ ル フ ァ ス 相 と の 混相からなる永久磁石材料を用いた永久磁石 (特顧昭62-90709号)、および、所定 の租成を有し、実質的に正方晶系の結晶構造の 主相のみを有するか、あるいはこのような主相 と非晶質および/または結晶質のRブアな副相

(但し、RはYを含む希土類元素の1種以上、 T lt F e または F e および C o 、 5 ≤ x ≤ 9 、 $6 \le y \le 14$, $0 \le Z < 2$, M & Ti, V, Cr. Zr. Nb. Mo. Hf. Tabluw の少なくともし種以上)の組成を有し、高速急 冷により得られたことを特徴とする永久磁石材 料である。

N 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に 説明する。

本発明の永久磁石材料は、前記のような組成

Rについてさらに説明すれば、RはY を含む希土類元素の1種以上で、特に (R¹ (Ce, La; -)) - ...) で表わされるものであ ることが好ましい。

この場合R「はCe、しaを除き、Yを含 む希土類元素の1種以上、0.80≤a≤ 1.00,0≤b≤1である。

とを有し、かつ主相と副相との体積比が所定の 範囲内に規定された永久磁石材料から形成され た永久磁石 (特質昭 8 2 - 1 9 1 3 8 0 号)を 想客している.

しかし、これらの永久磁石材料は配向度が不 十分であり、磁気特性の良好な永久磁石を得る ためには、配向度の高い永久磁石材料が望まれ

発明の目的

本発明の目的は、高保磁力、高エネルギー積 を示し、高性能で実用的であり、着磁特性およ び耐食性が良好で性態の安定性がよい永久磁石 の材料として好適に用いることができる配向度 の高い永久磁石材料を提供することにある。

発明の開示

このような目的は、下記の本発明によって違 成される。

すなわち、本発明は、 Rxtioo-x-y-z8yWz

前記のような租成とするのは、希土類元素の 量×が5未満であると配向度が低くなるばかり でなく、保磁力が低下し、エネルギー積が低下 する. また、9を超えると保磁力は大きく なるが配向度が著しく低下する。

なお、好ましくは6 ≤×≤8 である。

また1-aが0.2をこえると敬大エネル ギー秋が低下する。 さらには R ' 中にSmを 含有させることもできる。 ただし、Smの登 は、×の20%以下とする。 これは異方性化 定数を低下させるからである。 ---

なお、RとしてはNd、PrおよびDyが 好演である。

Bの量yの値は、6以上14以下とする。 y が 6 未満であると配向度および保磁力が低下

また、14を超えると配向度および残留磁化 が低下する。

なお、好ましくは8≤y≤12である。

TはFe単独であってもよいが、CoでFe

を置換することで磁気性能が改容し、かつキュリー 温度 も 改良 さ れる。 しか し、 Tを fei-c Co としたとき、置換量 c は O ・ 7 をこえると保磁力の低下をまねく。 このため c は O ~ O ・ 7 である。

MはZr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Ti、VおよびCrの1種以上であるが、これらを添加することにより保磁力が高くなる他、結晶成長が抑制され、高温、長時間でも保磁力が劣化せず高い保磁力が得られる。

さらに、Cu、Ni、MnおよびAgの1種以上を添加することによって、磁気特性を劣化させることなく、塑性加工時の加工性を改善することが可能となる。

Mの結計量ではりを含みる未満とする。 Zが2以上であると配向度が低下する。

なお、配向度をより高めるためには、 O≤Z≤1であることが好ましい。

また I H c の増加のためには 0 . 1 以上の z が 好ましく、耐会性を上昇させるためには 0 . 5

冷法によって稼体を得る際に、存体の厚さ方向 へのR。Ti4BのC軸の配向度を高めることが できる。 このような配向度の測定は、例えば 以下のようにして行なうことができる。

(1) X 線回折

等方性 R : T : 4 B 化合物における C 面の反射である (0 0 4) ピーク高さと、 R : T : 4 B 粉体の最致ピークである (4 1 0) ピーク高さとの比 (0 0 4) / (4 1 0) を求めることで配向性が確認できる。

この測定によれば、高速急冷に片ロール法を用いた場合、R 』 T 14B の組成ではロール面の値が 0 . 1 ~ 0 . 3 程度、フリー面の値が 1 . 0 ~ 2 . 0 程度であるのに対し、本発明の組成ではロール面では 0 . 5 以上、特に 1 . 0 以上の値が得られ、フリー面では 3 . 0 以上、特に 5 . 0 以上の値が得られる。

(2) 残留磁化(Br)の異方性樹定

R 2 T 14 B の配向方向の残留磁化(B r)と、これと垂直方向の残留磁化(B r ´)との

以上が良好である。 M 元素を 2 種以上複合添加すると、単独添加の場合よりも保磁力 i H c 向上効果が大きい。

なお、Bの50%以下をSi、C、Ga、A2、P、N、Se、S等で置換してもB単独と同様な効果を有する。 また、製造上不可避不純物として混入する酸素は2.5%程度まで許容できる。

このような組成は、原子吸光法、蛍光X線法、ガス分析法等によって容易に測定でき

本発明の永久磁石材料は、実質的に正方晶系の結晶構造の主相のみを有するか、このような主相と、非晶質および/または結晶質のRブアな副相とを有する。

R - T - B 化合物として安定な正方晶 化合物は R 2 T M B (R = 11.76 a t %、 T = 8 2.36 a t %、B = 5.88 a t %) であり、主相は実質的にこの化合物から形成される。 そして、本発明では、後述する高速急

比Вг/Вг′.

なお、粉体についてBr/Br´を求めるた。 めには、例えば、一方向磁界中でバラフィン内 に粉体を分散して配向、固定し、これについて Brと8r´を測定すればよい。

このときのBr/Br 'は、稼ぎである場合とほぼ同等である。 残留进化の測定は、援助型进力計等によればよい。

Br/Br/は、R: T: Bの組成では
1.10程度未満であるのに対し、本発明の 組成では1.10以上、特に1.2以上の値が 得られ、製造条件にもよるが、5~6程度にも 達する。

本発明において実質的に正方晶系の結晶構造の主相は過路和にMが固溶した準安定なR。 T、 B相であり、その平均結晶粒径は0.01~3 mm未満でより好ましくは0.01~0.3 mm未満である。 このような粒径とするのは、0.01 mm未満では結晶の不完全性のために保磁力 i Hc

がほとんど発生しなくなり、3皿をこえると、 保磁力iHc が低下するからである。

また、本発明においては、このような主相のみならず、さらに非晶質および/または結晶質のRプアな副相を有してもよく、副相を有する
方が好ましい。

脚相は主相の粒界層として存在する。

R ブアな副相としては α F e 、 F e - M - B 、 F e - M および M - B 系の非晶質または結晶質等が挙げられる。

この場合期相の粒界圏の平均巾は 0 . 3 μm 以下、好ましくは 0 . 0 0 ! ~ 0 . 2 μm であると よい。

O . 3 pt をこえると、保磁力 i Nc が低下する からである。

本発明の永久磁石材料は、前記組成の Fe-R-BおよびFe-Co-R-B系の 合金溶温を、前記したように、いわゆる液体急 冷法によって高速で冷却凝固させて得られる。

この液体急冷法は、水冷等により冷却された

め、ロール周速度 20~50 m/s においては R。Fe』。B。相の生成も認められるので、 好ましい範囲は 3~20 m/s である。

また、本発明においては、高速急冷により滞 帯を製造した後、熱処理により磁気特性を制御 してもよい。

熱処理は、不括性雰囲気もしくは真空中において400~850℃の温度範囲にて0.01~100時間程度機動する。

上記のように回転冷却ロールの周速度を制御して前記組成の合金裕渦を急冷凝固させることによって、保磁力 inc が約10000 Oeまで、磁化 σ が 6 5 ~ 1 5 0 emu/grの磁石が得られる。 このように溶湯から直接急冷凝固させれば、極めて微細な結晶質の組織あるいはこのような主相と結晶質および/または非晶質のような主相と結晶質および/または非晶質のような配石特性が優れた磁石材料が得られるのである。

このようにして得られるリポン状の薄板は、

金属製の回転体の表面に、ノズルから溶過を 射出して高速で急冷凝固させ、リボン状の材料 を得る方法であり、ディスク法、単ロール法 (片ロール法)、双ロール法等があるが、この 発明の場合には前記のように片ロール法、すな わち1個の回転ロールの周面上に溶湯を射出す る方法が最も適当である。

なお、アトマイズ法、 海射法等の高速急冷法 を用いてもよい。

片ロール法を用いる場合、回転冷却ロールの 周速度は 2 ~ 5 0 m / s 、より好ましくは 3 ~ 2 0 m / s とすることが好ましい。

このような周速度とするのは、2m/s未満では得られる稼事の大部分が結晶化しており、平均結晶粒径も3μmと大きくなるすぎるからであり、50m/sを超えると薄帯のほとんどが非晶質化しており、配向度が低下するからである。

なお、本発明組成は、準安定相である R 2 F e 2 3 B 3 (金属間化合物)組成に近いた

一般に 2 0 ~ 8 0 mm 程.度の厚さのものである。

急冷後の組織は急冷条件により異なるが、 微結晶またはこれと非晶質との混合組織からな るが、さらには適宜用いられる熱処理、すなわ ち焼鈍により、その微結晶または非晶質と微結 晶からなる組織およびサイズをさらにコント ロール出来、より高い高特性が得られる。

 さらに本発明の永久磁石材料は、粉末結合 法、すなわち液体 無冷法により得たリポン または粉末を必要ならばさらに焼鈍処理および 粉砕した後に、樹脂等のパインダーで結合して いわゆるポンディッド磁石とすることが出来 る。

従来の高速急冷法により得られたリポン状の 磁石あるいは、それを粉砕後パルク体となりた 磁石およびポンディッド磁石は特開昭59-211549号公報に開示されている。 しか し従来の磁石はJ.A.P 80(10), vol 15 (1986)3885頁に示されるように熱和磁化まで は1986)3885頁に示されるように熱し上110 よの中にもおよぶ着磁磁場が必要でもないは、 本発明におけるZr, Ti等を含有磁化までも 会域15~20k0eで十分終和磁化までも 磁子の能であるという利点を特性は大幅に改良される。

液体色冷法により得られたリポン状の磁石

~ 20000Kg/cdが好ましい。

さらにこのように異方性化された磁石もポン ディッド磁石として使用される。

V 発明の具体的作用効果

本発明の永久磁石材料は高い配向度を有し、 高保磁力、高エネルギー積を示し、実用に適し た高性能の永久磁石の材料として好通に用いる ことができる。

そして、高速急冷法を適用して本発明の永久 磁石材料を製造すれば、平衡相以外に非平衡相 を用いることが可能であり、高い配向度を得る ためにR含有量が5以上9原子%以下と少なく とも、高速留磁化、高配向度を示し、実用に適 した高性能の永久磁石材料が得られる。

さらに、本発明の永久磁石材料は、高い配向度を有するので、その存着や粉体を他の組成のものと混合、成形して、これに熱拡散処理を施すことにより、高い配向度を保持しながら、さらに磁気特性を向上させることもできる。

材料を直接もしくは粉砕した後の塑性加工等を 用いて高密度かつ異方性化することにより約2 ~3倍の磁石特性の向上が見られる。

この塑性加工時の温度・時間条件は、焼鈍に関して説明した散結晶相が得られ、粗粒化を妨けるように選択する必要がある。 この点に関し、本発明におけるNb、Zr、Ti、V等の添加元素Mは結晶成長を抑制し、高温、長時間でも保田力を劣化させず高い保田力が得られるため温間塑性加工条件を改善するという利点を有している。

型性加工法はホットプレス、押出し、圧延、スウェージ、鍛造などにより行なわれる。 ホットプレスの条件は550~11000で、200~5000 Kg/値が好ましい。 特性上はホットプレス、押出加工が好ましい。 さらに オンスは一次プレスだけでもよいが、さらに 2 次プレスを行うと、良好な磁石特性が得られる.

押出し成形の場合 5 0 0 ~ 1 1 0 0 ℃、 400

VI 発明の具体的実施例

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明を詳細に説明する。

実施例 1

表1に示す組成(数値は原子百分率を表わす)の合金をアーク溶解により作製した。 得られた合金を溶過急冷法を用いて30~60 四厚に稼帯化した。 10~20m/秒で回転するロール表面に石英ノズルを介して溶過合金をアルゴンガス圧(噴出圧力:0.2~2 kg/四)で射出冷却して稼帯サンブルを得た。

これらの存帯サンブルの断面を電解研磨した 後、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、正方晶の主相と副相の存在が確認された。

こ れ ら に つ い て X 粮 回 折 を 行 な い 、 (0 0 4) のピーク高さ/ (4 1 0) のピーク 高さを求めた。

また、上記の存帯サンブルを粉砕して粒径30~500mの粉体を得た。

さらに、この粉体を溶歴パラフィンと混合して一方向磁界中で配向し、冷却してパラフィン中に固定した。

このものの残留磁化(BrおよびBr´)、 保 磁 力 (iHc)、 破 大 エ ネ ル ギ ー 稜 ((BH)max)を測定し、配向度(Br/ Br´)を求めた。 残留磁化は、提動型磁力 計により測定した。

なお、Br、iHc、(BH) maxは配向方向の値であり、Br 、は配向方向と垂直方向の残留磁化の値である。

結果を表しに示す。

į 1

ンプル No.	組	成	(004)/(418) (フリー面)	Вг (kG)	Вг´ (kG)	Br/Br′	(k 0 e)	(BH) max (MGOe)
/ -t- 55:153 \	284-108	-balfe	12.1	9.8	3. 1	3. 16	4. 2	11.3
(本発明)		3-0. 7Zr~b		9. 5	3.8	2.50	5.3	13.8
(本発明)		3-1. 5Zr-b		9.1	6. 5	1.40	7. 2	14.6
(本発明)		3-2. 32r-b	-	7. 7	7. 3	1.05	8.0	9.7
(比較)		-12r-balF		9. 9	3. 3	3.00	2. 3	11.8
5(本発明)		-12r-balf		9. 8	4. 2	2.33	4.6	1 2. 9
5(本発明)		•		9. 4	7. B	1. 21	8. 5	14.4
7(本発明)		-iZr-balf	_	8. 7	8. 2	1.06	0.3	0.5
8 (比較)		-1Zr-balf	-	8. 5	8. 3	1.02	9. 8	1 2. 8
9 (比較)	•	B-12r-bal		9. 9	4. 5	2. 20	3.9	11.4
10(本発明)		-1 Z r + b a 1 F	_	9.6	3. 0	3. 20	6.7	14.7
1 1 (本発明)		B-1 Zr-ba1		9. 4	5, 4	1.74	9. 2	12.8
12(本発明)		B-12r-bal		8. 7	8. 1	1.07	i. 5	3.3
13(比較)		- 1 Z r - b a l F B - 1 Z r - b a l	•	7. 9	7. 7	1.03	i 2. 3	4. 7

表1より本発明の効果が明らかである。

なお、下記の租成においても表1に示すもの

と同等の効果が得られた。

5 . S N d - 1 2 B - 1 . S N b - b a l F e

5 . 5 N d - 1 0 B - 1 . 5 V - 0 . 5 F - b a 1 F a

5.5Nd-88-1Cr-0.5Hf-10Co-balFe

7 Nd - 8 B - 0 . 5 Z r - 0 . 5 T i - b a i F e

7 Nd-6B-0.58b-0.580-balfe

7 Md - 12B - 12r - 0.5Cr - 20Co - balfe

7 Nd-108-0.5Ti-0.5Hf-50Co-balfe

7 Nd - 8 B - balfe

8 . 5 Nd - 9 B - 10 Co - bal Fe

8.5Nd-118-1Cr-0.5Ta-balfe

8.5Nd-138-2Rb-30Co-baife

特許出願人 ティーディーケイ株式会社 代 理 人 弁理士 石 井 陽 一 元